

⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift

⑪ DE 2620738 C2

Dr. Kö

Zilla

⑬ Int. Cl. 3:

C 08 F 261/04

C 08 F 263/04

C 09 J 3/14

⑯ Aktenzeichen: P 26 20 738.5-44  
⑯ Anmeldetag: 11. 5. 76  
⑯ Offenlegungstag: 1. 12. 77  
⑯ Veröffentlichungstag: 28. 4. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑭ Patentinhaber:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑭ Erfinder:

Brabetz, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr.; Kemenater, Christof,  
Dipl.-Chem. Dr.; Kaiser, Wilhelm; Six, Franz, 8263  
Burghausen, DE

⑮ Entgegenhaltungen:

DE-O S 21 48 458  
DE-O S 21 39 856  
FR 11 81 893  
US 34 97 521  
US 23 88 602

C 4.7

U60

Zurück an  
Patentabteilung

LL 821

Homo-VAC mit THC

⑭ Verfahren zur Herstellung wässriger Copolymerdispersionen und deren Verwendung in Vermischung mit sauren, wasserlöslichen Härtezusätzen für Klebemittel

PVAL-Radikale direkt mit  $\text{Cer-IV-}\text{ionen}$

- anionische oder nichtionische Emulsie beginnigt Propyl auf PVAL
- hoher Gehalt an Restacetat ( $= \text{V2}^+$ ) beginnigt Propyl

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersio-  
nen von in Vermischung mit sauren, wasserlöslichen  
Härterzusätzen härtbaren Copolymeren durch Auf-  
propfen von Vinylestern auf Polyvinylalkohol,  
dadurch gekennzeichnet, daß in wäßriger  
Dispersion

A. 2—14 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des  
Gesamtpfropfcopolymeren, eines Polyvinylal-  
kohols mit einem Hydrolysegrad von  
74—97 Mol-%, mit

B. 98—86 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des  
Gesamtpfropfcopolymeren, eines Gemisches aus

- a. mindestens 70 Gew.-% eines oder mehre-  
rer Vinylester mit 1 bis 18 C-Atomen im  
Säurerest,
- b. 0,01—5 Gew.-% damit copolymerisierba-  
rer Monomeren mit mindestens 2 ethyle-  
nisch ungesättigten Doppelbindungen und
- c. gegebenenfalls weiteren, damit copolymeri-  
sierbaren Monomeren, wobei die Summe  
der Komponenten b und c höchstens 30  
Gew.-% und die Summe der Komponenten  
a, b und c 100 Gew.-% beträgt,

bei Temperaturen zwischen 30 und 80°C mittels  
Radikal-Kettenstarter zu vorvernetzten Pfropfcopo-  
lymer-Dispersionen umgesetzt werden.

2. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten  
wäßrigen Dispersio-nen unter Zusatz wasserlöslicher  
Säuren mit einem pKs unter 0 und/oder Chrom(III)-  
und/oder Aluminium- und/oder Eisen- und/oder  
Zirkonylsalze einbasischer Säuren mit einem pKs  
unter 0 als Klebemittel.

Wäßrige Polyvinylesterdispersionen weisen als Kleb-  
stoffe eine ganze Reihe vorteilhafter Eigenschaften auf,  
wie gute Haftfestigkeit, schnelles Abbinden, farbloses  
Klebefugen und gute Verarbeitbarkeit. Bedingt durch  
den Gehalt der Dispersio-nen an hydrophilen Schutzkol-  
loiden haben Verklebungen, die mit solchen Dispersio-  
nen hergestellt werden, allerdings nur geringe Wasser-  
festigkeit.

Bisher hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese  
Wasserfestigkeit zu verbessern. So wurden Resorcin-,  
Phenol- und Harnstoffformaldehydharze den Dispersio-  
nen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit von  
Verklebungen zugegeben. Die Harzzugaben zielen  
darauf ab, die Hydrophilie der Schutzkolloide zu  
vermindern und auf diese Weise ein Aufquellen der  
Klebeverbindungen in Wasser zu verringern. Neben  
Verbesserung der Wasserfestigkeit werden bei diesen  
Systemen allerdings nur kurze Topfzeiten erreicht.

Ein anderer Weg zur Verminderung der Wasseremp-  
findlichkeit des Schutzkolloids bei Polyvinylesterkleb-  
stoffen wird in der DE-OS 15 94 194 beschrieben, in der  
eine Polyvinylacetat-Homo- oder Copolymerdispersion  
im Gemisch mit 2 bis 12 Gew.-% Polyvinylalkohol als  
Schutzkolloid in Vermischung mit sauren Metallsalzhär-  
tern beschrieben wird. Vorzugsweise werden Chromni-  
trat und -perchlorat bzw. Aluminiumchlorid und -nitrat

verwendet. Die freien Säuren sind als Härtezusätze in  
diesen Mischungen ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung war es somit, ein Klebemittel  
zu finden, dessen Polymerdispersionskomponente weit-  
gehend von den negativen Wirkungen des Schutzkollo-  
ides befreit ist und als dessen Härtungskomponente sich  
neben speziellen Salzen auch freie Säuren eignen.

In der FR-PS 11 81 893 ist eine Pfropfung von  
Monomeren, z. B. von Vinylestern, auf Polymere in  
festem Zustand, z. B. auf Filme, Fäden, Gewebe und  
Formkörper aus verschiedenen Polymeren, wie u. a.  
auch aus Polyvinylalkohol, beschrieben, um einen  
Überzug durch gleichmäßige Pfropfung auf die  
Oberfläche des Polymeren zu erreichen. Hierzu werden  
die Polymeren gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit  
einem quellend wirkenden Lösungsmittel gleichzeitig  
einer Strahlung, die eine Polymerisation auslösen kann,  
und Dämpfen der Monomeren in der Weise ausgesetzt,  
daß die Dämpfe sich nicht auf dem Polymeren  
niederschlagen (kondensieren). Ein derartiges Verfah-  
ren liefert allerdings keine wäßrigen Disperionen.

In der US-PS 34 97 521 wird die Herstellung wäßriger  
Dispersio-nen von Vinylacetatpolymerisaten beschrie-  
ben, bei der Vinylacetat in Gegenwart von teilweise-  
tem Polyvinylacetat als Dispergierhilfsstoff in wäßriger  
Emulsion polymerisiert wird und als Polymerisationsini-  
tiator eine Kombination aus a) Wasserstoffperoxid/  
Zinkformaldehydsulfoxylat und b) einem monomerlösli-  
chen Peroxid eingesetzt wird. Der Ersatz des spezifi-  
schen Redox-Initiators a) durch ein anderes Redox-Sy-  
stem ergibt allerdings eine deutliche Verschlechterung  
der Produkte hinsichtlich ihrer Klebefestigkeit bei  
Holzverleimungen. Vorvernetzte Pfropfcopolymerisate  
werden dort überhaupt nicht in Betracht gezogen.

Zudem kann mit dem dortigen Initiatorsystem die  
vorliegende Aufgabe ebensowenig gelöst werden wie  
mit dem gemäß US-PS 23 88 602 bevorzugten Wasser-  
stoffperoxid oder den dort genannten öllöslichen  
organischen Peroxiden (vgl. Vergleichsversuche A und  
B).

In der DE-OS 21 48 458 wird die Herstellung  
silanolgruppenhaltiger Vinylestercopolymerdispersio-  
nen beschrieben, die sich für die Anwendung auf  
mineralischen Untergründen eignen.

Die DE-OS 21 39 856 beschreibt wäßrige Pfropfcopo-  
lymerdispersionen, die durch Aufpropfen spezieller  
Acrylamidmonomeren, z. B. Diacetonacrylamid, auf  
dispergierte Polymerisate erhalten werden. Daraus  
hergestellte Filme sollen bei Zutritt von Feuchtigkeit  
keine Blasen werfen.

Keine dieser Druckschriften gibt Hinweise, daß  
vorvernetzte, auf Polyvinylalkohol gepropfte Vinyl-  
estercopolymerisate die hier gestellten Aufgaben lösen  
können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
Herstellung wäßriger Dispersio-nen von in Vermischung  
mit sauren, wasserlöslichen Härterzusätzen härtbaren  
Copolymeren durch Aufpropfen von Vinylestern auf  
Polyvinylalkohol, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in  
wäßriger Dispersion

- A. 2—14 Gew.-%, vorzugsweise 3—10 Gew.-%,  
bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopoly-  
meren, eines Polyvinylalkohols mit einem Hydroly-  
segrad von 74—97 Mol-%, vorzugsweise 81—94  
Mol-%, mit
- B. 98—86 Gew.-%, vorzugsweise 97—90 Gew.-%,  
bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopoly-

meren, eines Gemisches aus

- a. mindestens 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester mit 1 bis 18 C-Atomen im Säurerest, vorzugsweise Vinylacetat,
- b. 0,01—5 Gew.-% damit copolymerisierbarer Monomeren mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, vorzugsweise Triallylcyanurat und → 621
- c. gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Komponenten b und c höchstens 30 Gew.-% und die Summe der Komponenten a, b und c 100 Gew.-% beträgt,

bei Temperaturen zwischen 30 und 80°C mittels Radikal-Kettenstarter zu vorvernetzten Ppropfcopolymer-Dispersionen umgesetzt werden, sowie deren Verwendung unter Zusatz wasserlöslicher Säuren mit einem  $pK_s$  unter 0 und/oder Chrom(III)- und/oder Aluminium- und/oder Eisen- und/oder Zirkonylsalze einbasischer Säuren mit einem  $pK_s$  unter 0 als Klebemittel mit erhöhter Wasserfestigkeit und langsame Topfzeit.

Überraschenderweise ist es bei Verwendung dieser vorvernetzten Ppropfcopolymerisate, die Polyvinylalkohol nicht im Gemisch mit der Polymerkomponente, sondern vielmehr die Polymerkomponenten — überwiegend auf Polyvinylalkohol aufgepfropft — enthalten, möglich, eine Erhöhung der Wasserfestigkeit und höhere Naßbindefestigkeit durch Behandlung mit freien Säuren zu erreichen und damit wasserfeste Klebesysteme anzubieten, die Topfzeiten über 4 Wochen erreichen.

Als Ppropfgrundlage für die erfundungsgemäß verwendeten, vorvernetzten Ppropfcopolymerisate wird teilweiseifter Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad zwischen 74 und 87 Gew.-%, vorzugsweise 81 bis 94 Gew.-%, verwendet. Bei der Auswahl der Polyvinylalkoholtype muß berücksichtigt werden, daß das Ausmaß der Ppropfungsreaktion u. a. vom Hydrolysegrad abhängt. Ein hoher Gehalt an Restacetatgruppen begünstigt die Ppropfreaktion. Ein Zusatz geringer Mengen anionischer oder nichtionischer Emulgatoren in Mengen unter 1 Gew.-% der Gesamtmonomeren begünstigt die Ppropfreaktion weiter. Der Gehalt an Polyvinylalkohol im Gesamtpropfpolymeren beträgt 2 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen, vorvernetzten Ppropfpolymerdispersionen erfolgt unter Verwendung von Radikalkettenstartern, bei deren thermischer oder durch Reduktionsmittel eingeleiteter Zersetzung reaktive Radikale entstehen, die eine Ppropfungsreaktion auf Polyvinylalkohol begünstigen. Solche Initiatorsysteme sind organische Peroxide in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bei deren Zerfall hochreaktive Radikale entstehen, z. B. tert.-Butylhydroperoxid (Methylradikal) in Kombination mit geeigneten Reduktionsmitteln in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, wie Natriumformaldehydsulfoxylat, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Dithionit; oder durch direkte Polyvinylalkoholradikalbildung mit Cer-IV-Ionen, wie Cerammoniumsulfat bzw. -nitrat, mit Mangan-III-Ionen, wie Dimangantrisulfat in Gegenwart von Schwefelsäure oder Mangantriacetat, Eisen-III-Ionen oder Kaliumpermanganat in 0,1 bis 3-molarer Lösung dieser Salze.

Für die erfundungsgemäße Verwendung kommen wäßrige Dispersionen von vorvernetzten Ppropfcopolymeren in Frage, bei denen Vinylester mit weiteren

äthylenisch ungesättigten Monomeren auf Polyvinylalkohol aufgepfropft sind, wobei der Anteil an einpolymerisierten Vinylestern im Polymerisat mindestens 70 Gewichtsprozent beträgt.

- 5 Als Vinylester eignen sich solche von gerad- oder verzweigtketten Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Säurerest, z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpräpionat, 2-Äthylhexansäurevinylester, Isononansäurevinylester, Vinylaurat und Vinylester der Versaticsäuren, das sind synthetische, gesättigte, hauptsächlich tertiäre Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen bzw. 15 bis 17 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aber Vinylacetat.

Die äthylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Vinylestern copolymerisiert werden können, sind Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Ester mit primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Gemische kurzkettiger Alkohole, 2-Äthylhexyl- und Cyclohexyl- und Laurylalkohol; Olefine, wie Äthylen, Propylen, Butylen; Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid; Styröl,  $\alpha, \beta$  ungesättigte Monocarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette zwischen 4 und 10 Kohlenstoffatomen, wie Croton-, Isocrotonsäure und deren Ester mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Gemischen kurzkettiger Alkohole, sowie 2-Äthylhexyl-, Cyclohexyl- und Laurylester oder deren Gemische;  $\alpha, \beta$  ungesättigte Dicarbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 4 und 10 Kohlenstoffatomen, wie Malein-, Fumar- und Itakonsäure und deren Mono- und Diester der gleichen Alkohole mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; stickstoffhaltige, monoolefinisch ungesättigte Monomere, wie Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcaramat oder N-Methylolalkyläther, Mannichbasen oder N-Methylester von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und N-Methylolallylcaramat, in Mengen von maximal 10 Gew.-%, im allgemeinen 3 bis 6 Gew.-%.

Außerdem enthalten die Ppropfcopolymeren 0,01 bis 5 Gewichtsprozent mindestens zwei äthylenische Doppelbindungen im Molekül aufweisende Monomere, wie

- 45 Vinylcrotonat,
- Methylenbisacrylamid,
- Triallylcyanurat,
- Hexandioldiacrylat,
- 50 Pentaerythritoltriacrylat,
- Trimethylolpropantriacrylat oder auch
- Diallylphthalat,
- Triäthylenglycoldimethacrylat,
- Allylacrylat und Allylmethacrylat.

55 Die erfundungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen haben einen Gesamtstoffgehalt von 40 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 45 bis 55 Gewichtsprozent.

Als saure Verbindungen, die eine gute Wasserbeständigkeit der Verklebungen bewirken, eignen sich wasserlösliche Salze des Chroms, Aluminiums und Eisens, wie z. B. Chrom(III)-nitrat, Chrom(III)-chlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Eisenchlorid oder Zirkonoxychlorid, vorzugsweise Chrom(III)-chlorid, Aluminiumnitrat und Chromnitrat, aber auch freie Säuren, die einen  $pK_s$  kleiner 0 aufweisen, wie Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure und Mischungen derselben. Die Metallsalze werden in Form ihrer

gesättigten Lösung, die freien Säuren als 5 normale wäßrige Lösungen in Mengen von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 2 bis 8%, bezogen auf das Gewicht der Polymerdispersion, vor der Verwendung als Klebstoffgemisch der Dispersion zugesetzt.

Zur Erniedrigung der Filmbildungstemperatur ist es in manchen Fällen üblich, der Dispersion zusätzlich bis zu 10 Gewichtsprozent des Polymergehaltes an Weichmachern oder Verfilmungshilfsmitteln zuzusetzen.

Erfindungsgemäße Dispersionen mit vorvernetzten Polyvinylalkoholpfpolymeren unterscheiden sich deutlich in ihrem Lösungsverhalten von solchen, die Polyvinylalkohol im Gemisch mit der Harzdispersion enthalten. Die nicht auf Polyvinylalkohol gepfperten Vinylacetatcopolymerate lösen sich beispielsweise zu 80 bis 100% in Äthylacetat. Die erfindungsgemäß verwendeten, vorvernetzten Pfpolymerdispersionsfilme haben dagegen nur eine Löslichkeit von 30 bis 55% in diesem Lösungsmittel. Versetzt man solche wäßrigen Dispersionen vernetzter Pfpolymerate von Vinylacetathomo- oder -copolymeren auf Polyvinylalkohol mit einer geeigneten Menge der saueren Härtungsmittel, so lassen sich mit solchen Gemischen Holzverleimungen herstellen, die eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aufweisen.

Holzverleimungen, wie sie mit dem erfindungsgemäßem Klebemittel herstellbar sind, werden besonders vorteilhaft bei Holzkonstruktionen in der Außenanwendung eingesetzt, ebenso für Fenster und Türen, die wechselnden klimatischen Bedingungen, Kondenswasser sowie Spritz- und Schlagwasser ausgesetzt sind, für Holzverkleidungen und Holzkonstruktionen in Schwimmbädern, Saunen und Duschkabinen oder bewitterten Außenholzverkleidungen mit bestem Erfolg verwendet.

#### Beispiel 1

In einem Reaktor, der mit Rückflußkühler, Rührer, Zudosiermöglichkeiten, Stickstoffeinleitung sowie beheiz- und kühlbarem Mantel versehen ist, werden 29,5 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysierungsgrad von 90 Mol-% und 0,1 Gewichtsteile eines mit 23 Mol Äthylenoxid verätherten Nonylphenols vorgelegt. Nach

Spülen mit Stickstoff werden zunächst 25 Gewichtsprozent einer Monomerlösung, die aus 45,3 Gewichtsteilen Vinylacetat, 0,04 Gewichtsteilen t-Butylhydroperoxid und 0,014 Gewichtsteilen Triallylcyanurat besteht, in die Vorlage gegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt. Bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 50°C wird mit der Dosierung eines Zulaufs begonnen, der sich aus 6,6 Gewichtsteilen Wasser, 0,02 Gewichtsteilen Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,02 Gewichtsteilen Natriumbicarbonat zusammensetzt. Die Dosierung dieses Zulaufs wird so vorgenommen, daß sie eine Stunde nach dem Ende der beiden Monomerzuläufe beendet wird, welche aus der restlichen Vinylacetatlösung und einer Monomerlösung aus 3 Gewichtsteilen N-Methylolacrylamid und 10,4 Gewichtsteilen Wasser bestehen und deren Zudosierung bei einer Innentemperatur von 65°C begonnen wird. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 65 bis 70°C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit der beiden Monomerzuläufe so geregelt wird, daß kein Rückfluß auftritt. Nach Beendigung aller Dosierungen wird noch eine Stunde bei 70°C nachpolymerisiert und dann abgekühlt. Man erhält eine stabile, grobteilige und koagulatfreie Dispersion, die bei einem Festkörpergehalt von 50 Gewichtsprozent eine Viskosität von 12.000 mPas (Epprecht-Rheometer bei 20°C, Meßbecher D, Stufe III) aufweist. Die Dispersion kann nachträglich zum Herabsetzen der Verfilmungstemperatur noch mit 3 Gewichtsprozent Dibutylphthalat, berechnet auf das Gewicht der Dispersion, modifiziert werden.

#### Beispiel 2

Hier sind einige der erfindungsgemäß verwendeten Pfpolymerdispersionen mit verschiedenen Härtungsmitteln beschrieben. Die wesentlichen Ansatzdaten sind nachstehend in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Pfpolymerisation wurde wie in Beispiel 1 ein teilverseifter Polyvinylalkohol verwendet. Die fertige Klebstoffmischung wurde erhalten, indem man die Dispersion unmittelbar vor der Verwendung als Klebstoff mit dem jeweiligen Härtungsmittel versetzt. Dies geschieht nur zu dem Zweck, einheitliche Vergleichsbedingungen zu schaffen und ist nicht etwa durch die Topfzeit der Mischungen begrenzt.

Alle in der Tabelle aufgeführten Klebstoffgemische wurden mit Erfolg zum Verkleben von Holz verwendet und führten zu Verleimungen mit ausgezeichneter Wasserfestigkeit.

### Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die hohe Wasserbeständigkeit von Klebstoffmischungen aus vorvernetzten Ppropfcopolymeren auf Polyvinylalkohol und freien Säuren als Härtungsmittel. Die erreichte Wasserbeständigkeit ist um so überraschender, da freie Säuren Polyvinylalkohollösungen nicht zu fällen vermögen, wie dies von bestimmten Salzlösungen bekannt ist.

Für die Klebeverbindungen wurden vorvernetzte Ppropfcopolymerdispersionen, wie sie in Beispiel 2, Nr. 1, beschrieben sind, verwendet.

Die Herstellung der Probekörper und die Prüfung der Naßbindefestigkeit wurde nach DIN 68 603, Beanspruchungsgruppe B 3/5 (Kaltwasserfestigkeit) und Beanspruchungsgruppe B 4/9 (Heißwasserfestigkeit) geprüft. Die Prüfung der Beanspruchungsgruppe B 3/5 schreibt im wesentlichen eine siebentägige Lagerung bei Normalklima ( $20^\circ\text{C}/65\%$  Luftfeuchtigkeit) nach der Verleimung der Holztäfelchen vor. Anschließend folgt eine viertägige Kaltwasserverlagerung bei  $20^\circ\pm 2^\circ\text{C}$  und eine unmittelbar anschließende Prüfung auf der Zugprüfmaschine mit 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit.

Die Beanspruchungsgruppe B 4/9 schreibt ebenfalls eine siebentägige Lagerung bei Normalklima nach der Verleimung vor. Anschließend an eine sechsstündige Kochendwasserlagerung und eine darauf folgende zweistündige Kaltwasserlagerung folgt unmittelbar die Zugprüfung mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min.

Die Topfzeiten der Mischungen sind überraschenderweise bei Verwendung der freien Säuren außerordentlich lang und betragen in allen Fällen über vier Wochen.

In der Tabelle II sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle I

Festkörpergehalt in Gewichtsprozent	Dispersion Nr.						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Polymerzusammensetzung in Gewichtsprozent</b>							
50	50	52	50	45	50	50	50
94,25 VAC	71,77 VAC	76,05 VAC	78,81 VAC	90,23 VAC	91,61 VAC	90,36 VAC	90,36 VAC
-	23,92 VL	19,01 DAHM	17,30 E	2,79 CS	4,82 AA	5,77 NMA	5,77 NMA
5,65 PVA	3,83 PVA	4,75 PVA	3,84 PVA	6,52 PVA	3,37 PVA	3,84 PVA	3,84 PVA
0,10 TAC	0,48 TMPT	0,19 PETA	0,05 VCr	0,46 MBAA	0,20 VCr	0,03 TAC	0,03 TAC
<b>Härtungsmittel</b>							
HCl	CrCl <sub>3</sub>	ZnOCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>
8	7,5	5	6	5	4	5	5
<b>Gewichtsprozent der Dispersion</b>							
VAC	Vinylacetat	Trimethylolpropantriacylat	CS	Crotonsäure			
PVA	Polyvinylalkohol	Pentaerythritoltriacrylat	MBAA	Methylenbisacrylamid			
TAC	Triallylcyanurat	Äthilen	AA	Acrylamid			
VL	Vinyllauryat	Vinylcrotonat	NMA	N-Methylolacrylamid			
DAHM	Diäthylhexylmaleinat						

Tabelle II

	Härtungsmittel					
	HClO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HCOOH
Menge in Gew.-% der 5 n Säure	5	5	5	5	5	5
pK <sub>s</sub> -Wert	-9	-6	-3 1,92	-1,3	1,96	3,8
Festigkeit B 3/5 (kp · cm <sup>-2</sup> )	27	24	22	26	5	0
Festigkeit B 4/9 (kp · cm <sup>-2</sup> )	35	31	34	33	15	6

Die Ergebnisse zeigen, daß Mischungen starker Säuren mit vorvernetzter Ppropfcopolymerdispersionen überraschenderweise gute, wasserbeständige Verklebungen ergeben.

#### Beispiel 4

Auch der Zusatz sauer hydrolysierender Salze aus einbasischen Säuren mit einem pK<sub>s</sub> unter 0 und Metallionen des Chroms(III), Aluminiums(III), Eisens(III) und des Zirkonyliums ergeben in Vermischung mit vorvernetzten Ppropfcopolymerdispersionen auf Polyvinylalkohol ganz hervorragende Naßfestigkeitsbindewerte der Verklebungen. Die in der Tabelle III aufgeführten Werte der Klebefestigkeit wurden mit der in Beispiel 2, Nr. 7, beschriebenen Dispersion erhalten. Die Topfzeit der Klebstoffmischungen ist allerdings geringer als bei den mit freier Säure als Härtungsmittel hergestellten Klebstoffmischungen. Die Topfzeiten betrugen jedoch in allen Fällen mehr als 48 Stunden. In allen Fällen wurden 0,03 Grammäquivalente Härtungsmittel pro 100 g Dispersion angewandt.

Tabelle III

	Härtungsmittel					
	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	ZrOCl <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Festigkeit B 4/9 (kp · cm <sup>-2</sup> )	47	45	43	41	41	0

#### Vergleichsversuch A (unvernetzt und ungepfropft)

In einem Reaktor, der mit Rückflußkühler, Rührer, Zudosiermöglichkeiten, Stickstoffeinleitung sowie beheiz- und kühlbarem Mantel versehen ist, werden 35,3 Gewichtsteile Wasser 2,4 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolyserungsgrad von 90 Mol-% und 0,1 Gewichtsteile eines mit 23 Mol Äthylenoxid verätherten Nonylphenols vorgelegt. Nach Spülen mit Stickstoff wird ein Viertel der Gesamtvinylacetatmonomeren, die insgesamt 54,2 Gewichtsprozent betragen, und 0,02 Gewichtsprozent 30%iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (anstelle eines Radikalstarters gemäß vorstehender Definition) in die Vorlage gegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt. Bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 50° C wird mit der Dosierung eines Zulaufs begonnen, der sich aus 7,9 Gewichtsprozent Wasser und 0,07 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid (30%ig) zusammensetzt. Die Dosierung dieses Zulaufs wird so vorgenommen, daß sie gleichzeitig mit dem Vinylacetatzulauf beendet ist.

Mit der Dosierung des Restacetats wird bei einer Innentemperatur von 65° C begonnen. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 65 bis 70° C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit der beiden Zuläufe so geregelt wird, daß kein Rückfluß auftritt. Nach Beendigung der Dosierungen wird noch eine Stunde bei 70° C nachpolymerisiert und dann abgekühlt. Man erhält eine stabile, grobteilige und

nen auf Polyvinylalkohol ganz hervorragende Naßfestigkeitsbindewerte der Verklebungen. Die in der Tabelle III aufgeführten Werte der Klebefestigkeit wurden mit der in Beispiel 2, Nr. 7, beschriebenen Dispersion erhalten. Die Topfzeit der Klebstoffmischungen ist allerdings geringer als bei den mit freier Säure als Härtungsmittel hergestellten Klebstoffmischungen. Die Topfzeiten betrugen jedoch in allen Fällen mehr als 48 Stunden. In allen Fällen wurden 0,03 Grammäquivalente Härtungsmittel pro 100 g Dispersion angewandt.

40 koagulatfreie Dispersion, die bei einem Festkörpergehalt von 50 Gewichtsprozent eine Viskosität von 6.000 mPa.s (Epprecht-Rheometer bei 20° C, Meßbecher D, Stufe III) aufweist.

#### Vergleichsversuch B (vorvernetzt, aber nicht gepfropft)

45 Die Dispersion gemäß diesem Beispiel wird ebenso hergestellt, wie die Dispersion in Vergleichsversuch A, jedoch werden zusätzlich zum Vinylacetatmonomeren 0,03 Gewichtsprozent Triallylcyanurat verwendet.

#### Beispiel 5

Das Beispiel zeigt die Vorteilhaftigkeit der Verwendung von vorvernetzten Ppropfcopolymerdispersionen auf Polyvinylalkohol im Vergleich zu Polymerdispersionen, in denen der Polyvinylalkohol im Gemisch mit der unvernetzten Polymerdispersion vorliegt, und solchen, bei denen das Polymere zwar vorvernetzt, aber nicht auf den Polyvinylalkohol gepfropft ist.

50 Das Ausmaß der Pfropfung des Copolymeren auf Polyvinylalkohol und der Vorvernetzung wurde durch die Löslichkeit in Äthylacetat der Copolymeren untersucht. In der folgenden Tabelle IV ist die Löslichkeit von Dispersionen wiedergegeben, die aus Copolymeren gemäß Vergleichsversuch A bzw. B bestehen. Diese Löslichkeiten werden mit denen der Filme der erfindungsgemäßen Ppropfcopolymerdispersionen aus Beispiel 2, Dispersionen Nr. 1 und Nr. 5, verglichen.

Tabelle IV

	Dispersion		Beispiel 2 Nr. 1	Beispiel 2 Nr. 5
	A*)	B*)		
Löslichkeit in Äthylacetat	87%	85%	52%	41%

\*) Vergleichsversuch.

Die auf ihre Löslichkeit in Äthylacetat untersuchten Dispersionen wurden auch auf ihre Naßbindefestigkeit bei Verwendung als Klebemittel nach den in Beispiel 3 beschriebenen Methoden geprüft. Dabei wurden die Dispersionen mit 5 Gew.-% einer gesättigten Chrom(III)nitratlösung vermischt und Holzverklebungen damit hergestellt. Die gefundenen Naßfestigkeitswerte sind in der Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

	Dispersion		Beispiel 2 Nr. 1	Beispiel 2 Nr. 5
	A*)	B*)		
Festigkeit B 3/5 kp · cm <sup>-2</sup>	5	10	32	34
Festigkeit B 4/9 kp · cm <sup>-2</sup>	15	20	48	51

\*) Vergleichsversuch.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß bei Verwendung von vorvernetzten Propfcopolymerdispersionen auf Polyvinylalkohol die Naßbindefestigkeitswerte den herkömmlichen Dispersionen, die Polyvinylalkohol

35 Gemisch enthalten, weit überlegen sind. Auch solchen Dispersionen, bei denen das Polymere zwar vorvernetzt ist, der Polyvinylalkohol aber im Gemisch mit der Polymerdispersion vorliegt.

### Beispiel 6

Die in Beispiel 2 angeführte Dispersion Nr. 7 wurde 40 auf Wärmefestigkeit untersucht.

Ein Prüfkörper wird unter gleichbleibender statischer Belastung von 50 N ( $\equiv 5$  kp) in einem Wärmeschrank einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Normale PVAC-Holzleimdispersionen sind bis maximal 120°C 45

beständig, während die Dispersion Nr. 7 bis 180°C standhält. Ohne Zusatz von Chromnitrat verhält sich die Dispersion wie normale Holzleime mit einer Beständigkeit bis 90°C. Erst durch Zusatz der Härterlösung wird die Steigerung erreicht.

